干旱区地理
ARID LAND GEOGRAPHY

doi:10.12118/j.issn.1000-6060.2019.05.09

克拉玛依大气降水化学组分及来源分析①

钟玉婷[1,2]， 范子昂[3]， 刘新春[1,2]， 何 芳[4]

（1 中国气象局乌鲁木齐沙漠气象研究所,新疆 乌鲁木齐 830002； 2 中国气象局树木年轮理化研究重点实验室 新疆树木年轮生态实验室,新疆 乌鲁木齐 830002； 3 新疆金锋华云气象科技有限公司,新疆 乌鲁木齐 830002； 4 新疆维吾尔自治区气象局观测与网络处,新疆 乌鲁木齐 830002;）

摘 要: 利用2016年在克拉玛依酸雨观测站采集的降水样品,分析了降水中主要阴阳离子(F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+})、重金属元素(Al、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Hg)、总碳总氮浓度特征及可能的来源。结果表明:该区降水pH值在5.1~6.88之间,雨量加权平均值为6.25,其中pH>5.6的样品占94%。降水中各离子雨量加权浓度的大小顺序为$Ca^{2+}>NH_4^+>SO_4^{2-}>NO_3^->Cl^->Mg^{2+}>Na^+>K^+>F^-$,表现出了内陆性大气降水的特征,其中$Ca^{2+}$是最主要的阳离子,年均值为182.09 μeq·L^{-1},SO_4^{2-}是最主要的阴离子,年均值为87.28 μeq·L^{-1},表明硫酸盐是该地区降水中的主要致酸物质。降水中总离子浓度秋季最高,春夏次之,冬季最低,其中SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+浓度变化明显。相对酸度(*FA*)和中和因子(*NF*)计算结果表明99.5%的降水酸度被碱性成分中和,其中Ca^{2+}的中和能力最强,其次是NH_4^+。降水中重金属元素Zn的均值最大,其次是Fe,最小的是Pb,与国内外城市比较,克拉玛依大气降水中大部分重金属含量都不高,其降水中有毒重金属污染较轻。可溶性总碳(*DTC*)、可溶性有机碳(*DOC*)和可溶性无机碳(*DIC*)浓度变化范围大,分别为1.62~9.97 mg·L^{-1}、1.62~7.19 mg·L^{-1}和0~3.75 mg·L^{-1},平均浓度分别为4.37 mg·L^{-1}、3.60 mg·L^{-1}和0.78 mg·L^{-1},可溶性总氮(*DTN*)的浓度变化范围为0.64~8.01 mg·L^{-1},年均含量为2.69 mg·L^{-1},都与降水量呈负相关关系,而*DOC*和*DTN*的湿沉降通量与降水量呈明显的正相关关系。基于相关性分析表明,SO_4^{2-}和NO_3^-主要来自燃煤和化石燃料燃烧,Na^+、Mg^{2+}和Ca^{2+}主要来自风沙、扬尘,大气中铵类化合物主要以铵的硝酸盐形式存在。各重金属元素之间相关性差异较大,重金属主要污染源为金属冶炼、燃煤及人为活动。克拉玛依大气降水的化学组成特征主要受人为活动、化工生产、燃煤以及沙尘活动等影响。

关 键 词: 克拉玛依,大气降水,化学组成,来源分析

大气降水可以有效地清除大气中的可溶性物质,这种清除过程可以通过降水中的pH值和化学成分体现出来。大气降水中的化学成分主要由水滴中的气态物质和颗粒物质共同作用,受自然环境和人为活动双重影响[1],是非常重要的环境因子[2]。通常通过测定其中的各种组分来探讨其物源,因此,分析大气降水的化学成分是研究大气环境特征及其污染状况的有效途径[3]。由于大气降水的化学成分会因采样点及污染源不同存在差异,因此探讨不同地区降水的化学组成对于研究酸雨的形成机制及区域大气环境特征具有重要意义[4-5]。

克拉玛依地处亚欧大陆腹地,是天山北坡经济带上的重要城市之一,也是我国重要的石油化工基地。由于研究区地处特殊的背风坡地形,造成干旱少雨、春秋多大风的气候特征,属典型荒漠性气候。受全球气候变化及区域人类活动影响,克拉玛依气候由过去的暖干逐渐转变为暖湿[6-7]。克拉玛依的第一产业总量较小,第二产业占据绝对优势,工业集中于石油化工产业,第三产业作为其新兴产业,所占比例不高但增长迅速[8-10]。克拉玛依空气质量整

① **收稿日期:** 2019-02-17; **修订日期:** 2019-05-29
基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费(IDM2016007);国家自然科学基金项目(41405124)和中国沙漠气象科学研究基金(Sqj2018018)共同资助
作者简介: 钟玉婷(1982-),女,副研究员,硕士,主要从事大气化学研究. E-mail:zhongyuting830@sina.cn

体较为清洁,其污染属于典型的风沙型和煤烟型污染。克拉玛依的气候条件和地理优势有利于污染物扩散,且当地政府对环境质量高度重视,虽有炼油厂、乙烯厂、电厂、采油公司等重污染企业,但大气污染并不严重。

20 世纪 80 年代以来,国内外学者对城市大气降水的化学特征做了较多研究[11-21],国内的研究主要集中在南方重酸雨区和一些发达城市[17-21],对西北地区特别是新疆地区的降水化学研究寥寥可数[22-25]。有关降水化学的研究大多集中在年际变化趋势分析和常规离子组成分析研究,对降水中的重金属、有机成分研究相对较少。研究该地区大气降水的化学组成及来源,将有助于系统性了解其大气降水化学组成,为该地区的环境质量控制提供理论依据。本文以 2016 年克拉玛依降水资料为研究对象,通过测定降水中的阴阳离子成分、重金属及总碳、总氮浓度,分析了该地区降水的酸化程度、离子组成特征、重金属元素含量及总碳总氮浓度特征,探讨化学成分的不同来源及影响因素,填补了该地区大气降水化学成分分析的空白。

1 研究区概况与方法

1.1 研究区概况

克拉玛依市地理位置介于 84°44′~86°01′E,44°07′~46°08′N 之间,地处天山北坡准噶尔盆地西部,南依天山北麓,东濒古尔班通古特沙漠,其地理位置处于偏西气流的背风坡,地形呈斜条状,南北长,东西窄,地势自西北向东南呈阶梯状下降,中东部平坦开阔,绝大部分地区为戈壁滩。深居欧亚大陆腹地,远离海洋,总体特征为干旱少雨,属典型温带大陆性气候。年降水量主要集中在夏季,年均降水量有增加趋势。冬夏二季漫长,气温变化剧烈,日照强,大风沙尘等灾害性天气多发在春季,年降水量在 94 ~ 187 mm 之间,蒸发量大,在 1 800 ~ 2 700 mm之间。克拉玛依市是一个以石油开发为主的资源型城市,其污染属于典型的风沙型和煤烟型污染。

1.2 样品的采集与分析

采样点位于克拉玛依市气象局,具体采样方法参见文献[23]。采样时间为 2016 年 1 ~ 12 月,采集降水样品共计 51 个,降水次数月分布情况如图 1 所示。

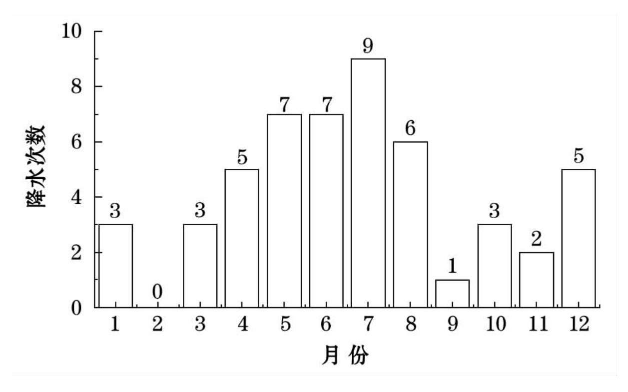


图 1 2016 年克拉玛依降水次数月分布图

Fig. 1 Monthly distribution of Karamay precipitation in 2016

降水样品 pH 值和电导率由克拉玛依酸雨站值班人员采样后使用上海精密科学仪器有限公司 PHS-3B 型 pH 计和上海精密科学仪器有限公司 DDS-307 型电导率仪测定;降水中的 F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 浓度由中国气象局树木年轮理化研究重点实验室用美国戴安 ICS-3000 型离子色谱仪测量;降水中的重金属和总碳总氮由新疆分析测试研究院用美国布鲁克·道尔顿公司电感耦合等离子体质谱仪 M90 和德国 elementar 总有机碳分析仪 Vario TOC 分别测定。H^+ 浓度通过 pH 计算获得,即:$pH = -\log 10^{[H^+]}$,则 $[H^+] = 10^{-pH}$。离子的月均浓度通过雨量加权平均计算获得,计算公式为:

$$\overline{C} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i P_i}{\sum_{i=1}^{n} P_i} \tag{1}$$

式中:P_i 为次降水量,单位(mm);C_i 为次降水的离子浓度,单位(μeq·人$^{-1}$)[23]。

1.3 降水的酸化与中和计算方法

相对酸度(*FA*)是评价降水酸度中和程度的一个指标,在北半球通常将 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 作为主要致酸离子[26]。本文采用 BALASUBRAMANIAN 等[27]提出的公式:

$$FA = [H^+] \big/ ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \tag{2}$$

式中:$[H^+]$、$[SO_4^{2-}]$、$[NO_3^-]$ 为相应离子的浓度。若 $FA = 1$,则表明由 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 产生的降水酸度被碱性物质中和[23]。

中和因子(*NF*)是评价降水被碱性物质中和的一个参数,POSSANZINI 等[28]提出了其计算公式:

$$NF = [X_i] \Big/ ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-]) \quad (3)$$

式中：$[X_i]$是碱性离子 X_i 的离子浓度，单位为 μeq·L^{-1}。

1.4 湿沉降通量计算方法

降水中 *DOC* 和 *DTN* 湿沉降通量计算公式如下[29]：

$$Q_{ab} = C_{ab} \times V_b / 100 \quad (4)$$

式中：Q_{ab}为 a 元素在第 *b* 个月的湿沉降通量/kg·hm^{-2}；C_{ab}为 a 元素在第 *b* 个月降水中的平均浓度/mg·L^{-1}；V_b 为第 *b* 个月的降水量/mm；单一元素 a 的年均湿沉降通量 Q_a 为：

$$Q_a = \sum_{j=1}^{12} Q_{ab} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 降水的酸度

降水的 pH 值是判断降水酸性程度的评价指标。本文采用 pH =5.6 作为酸雨发生的判断标准。克拉玛依市 2016 年采集有效降水 51 个，降水量为 198.7 mm，pH 值在 5.1 ~6.88 之间，其雨量加权平均值为 6.25（图 2）。降水量夏季最多，冬季最少，月降水量最大值在 6 月，4 月无有效降水（图 3）；pH 值夏季最高，冬季最低。夏秋季降水量大，对降水中的酸性物质稀释作用明显，因此 pH 值较高，而冬季采暖致使 SO_2 排放量增大，加之降水量减少，导致 pH 值较低。从降水 pH 值分布看，克拉玛依降水 pH 呈现偏正态分布，其中 pH >5.6 的样品占 94%。pH 值反映的是降雨中酸碱性物质平衡的最终结果，

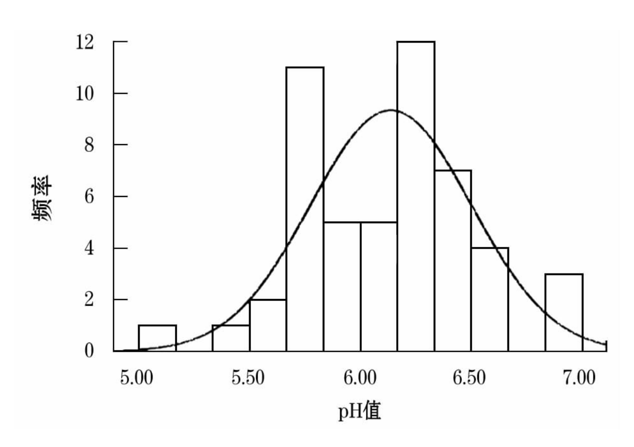


图 2 克拉玛依降水 pH 值变化

Fig. 2 Variation of pH in precipitation in Karamay

其均值高及高频次的碱性降水反映了克拉玛依大气中碱性物质相对较多，低频次的酸性降水应该与所在时段大气中酸性与碱性物质的相对聚集状况有关，需结合大气污染监测结果进行深入分析。

2.2 大气降水中水溶性离子浓度分布特征

大气降水的化学组成由降水对大气中气体和颗粒物的冲刷过程决定，因此降水中化学成分的浓度可以反映大气污染的程度。该站大气降水中各离子雨量加权浓度的大小顺序为 $Ca^{2+} > NH_4^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Mg^{2+} > Na^+ > K^+ > F^-$，$Ca^{2+}$、$Na^+$、$Mg^{2+}$是主要的阳离子，年均离子浓度分别为 182.09 μeq·L^{-1}、88.79 μeq·L^{-1}、33.62 μeq·L^{-1}，分别占阳离子总浓度的 49.72%、22.72%、15.02%，最大值分别为 693.24 μeq·L^{-1}、254.34 μeq·L^{-11}和 83.06 μeq·L^{-1}；SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-是主要的阴离子，其年均浓度分别为 87.28 μeq·L^{-1}、48.95 μeq·L^{-1}、43.78 μeq·L^{-1}，最大值分别为 521.01 μeq·L^{-1}、186.34 μeq·L^{-1}、2 642.52 μeq·L^{-1}，其离子浓度分别占阴离子总浓度的 47.32%、26.54% 和 23.74%（图 3）。总离子浓度表现为秋季最高，春夏次之，冬季最低，其中 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+ 变化明显，变化趋势一般都是秋季最高，冬季最低；Cl^-、K^+ 则是夏季最高，秋季最低。这是因为秋季干旱少雨，风沙天气较多，本地产生及风沙带来的各种污染物在大气中不断积累，降水时被集中冲刷下来，导致离子浓度较高；冬季虽然降水量不及夏季，但冬季的降雪使得裸露地面相对 4 个季节最少，沙尘来源的碱性离子浓度明显低于其他 3 季。夏季降水多，降水量明显多于其他 3 季，各离子浓度相对都较低。

降水中 SO_4^{2-}/NO_3^- 当量比可以揭示降水的酸性特征，估算 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对降水酸度的相对贡献，进而反映固定源和移动源对降水酸度的贡献[3]。克拉玛依降水中 SO_4^{2-}/NO_3^- 比值变化范围为 0.82 ~3.09，高值集中在采暖季，低值多在夏季，年均值为 1.84，低于伊宁[23]和乌鲁木齐[24]，也远低于我国的平均水平（6.24）[30]。表明克拉玛依降水中 SO_4^{2-} 对降水酸度的贡献相对国内其他城市较小，但有明显的季节差异，表明燃煤采暖对 SO_4^{2-} 浓度的影响较大。

2.3 降水酸化与中和

决定降水 pH 值的主要离子通常被认为是

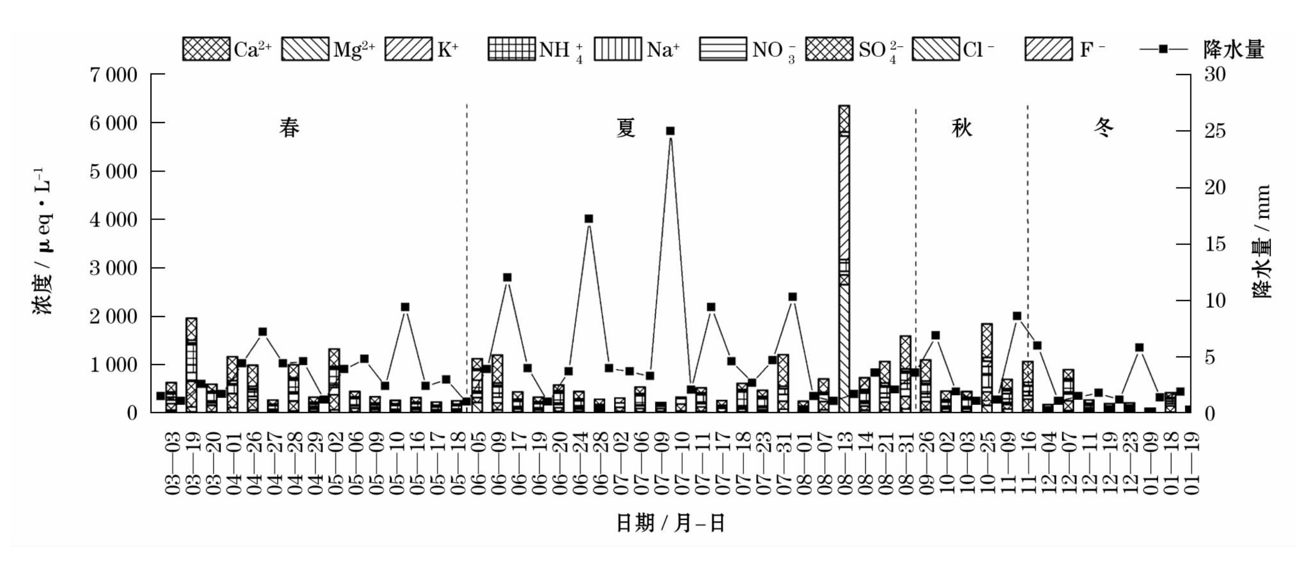


图 3　克拉玛依大气降水量及离子成分浓度特征

Fig. 3　Characteristics of atmospheric precipitation and ion concentration in Karamay

Ca^{2+}、NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^- 这 4 种离子。有研究表明，北方地区土壤中的碱性物质含量通常高于南方地区，而且城市区域大气颗粒物有 30% ~70% 来自土壤[31]。在本文研究中，克拉玛依降水的 *FA* 平均值为 0.005，远低于其他城市，表明 99.5% 的降水酸度被碱性成分中和。$(Ca^{2+}+NH_4^+)/(SO_4^{2-}+NO_3^-)$ 的比例为 1.70，表明克拉玛依降水的碱性离子中和能力很强。这对该地区降水离子浓度很高，但降水酸度却不强的结果有了合理的解释。对 Ca^{2+}、NH_4^+、Na^+、Mg^{2+} 和 K^+ 的中和因子值计算，发现 Ca^{2+} 的中和因子值最高，其次是 NH_4^+，表明 Ca^{2+}、NH_4^+ 的中和作用对克拉玛依降水的酸度有重要影响。

2.4　大气降水中重金属元素含量及浓度变化特征

对克拉玛依大气降水重金属浓度进行分析，一共检测了 9 种重金属，浓度如表 1 所示。大气降水中重金属元素质量浓度整体较低，Al、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Hg 的体积加权平均值分别为 1.27、6.00、12.13、0.49、4.71、16.80、1.43、0.07、0.09 μg · L⁻¹，各占降水中重金属含量的 2.95%、13.96%、28.22%、1.14%、10.96%、39.08%、3.33%、0.16%、0.21%。这 9 种重金属中，Zn 的均值最大，其次是 Fe，最小的是 Pb，与我国国家地表水Ⅰ类限制标准进行对比，可以发现降水中 Cd 的含量超过了其限制标准，其他重金属均未超标，表明大气降水中的 Cd 可能会对本地地表水水质带来污染。而 Cu、Zn 这两种重金属的均值虽然小于标准值，但其浓度最大值均高于地表水质Ⅰ类国家标准，同样会对本地地表水中的重金属含量有一定贡献。重金属元素浓度还具有明显的季节变化特征(图 4)，冬季较高，春季较低，降水量的不同也会导致重金属元素含量的季节性变化。质量浓度相对较高的金属元素为 Zn、Fe、Mn、Cu、Al，其中 Al 的浓度冬季最高，春夏较低，Mn、Cu 的浓度春夏季高，秋冬季低，Fe 的浓度夏秋季高，冬春季低，污染重金属 Zn 浓度则是冬季最高。Al、Fe、Mn 是主要来自地壳的重金属元素，其浓度变化受降水量大小及本地沙尘来源的影响；Cu的来源主要是燃煤和金属冶炼，其

表 1　克拉玛依大气降水中重金属年均浓度　/ μg · L⁻¹

Tab. 1　Annual average concentration of heavy metals in Karamay　/ μg · L⁻¹

	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
最大值	10.81	40.03	33.66	6.77	23.67	751.1	28.57	0.61	1.76
最小值	*ND*	*ND*	0.70	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*	*ND*
体积加权平均	1.27	6.00	12.13	0.49	4.71	16.80	1.43	0.07	0.09
比例	2.95	13.96	28.22	1.14	10.96	39.08	3.33	0.16	0.21
地表水Ⅰ类国家标准	–	100	300	20	10	50	1	10	–

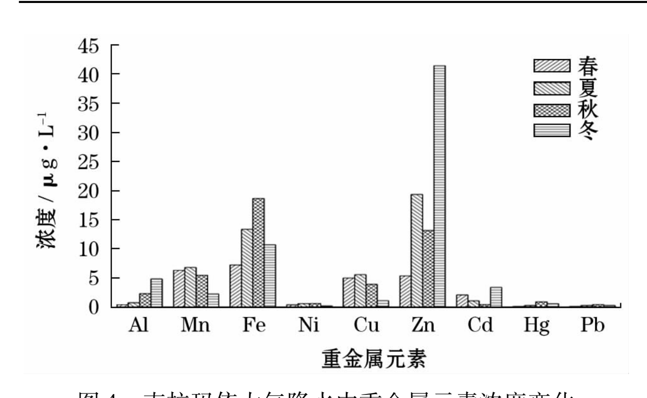


图 4　克拉玛依大气降水中重金属元素浓度变化

Fig. 4　Variation of heavy metal concentrations in Karamay's precipitation

排放的废气会增加空气中污染物的重金属含量，导致降水中该重金属浓度偏高；Zn、Pb 主要来源于人为活动，汽车尾气排放、轮胎硬度添加剂及垃圾焚烧都是造成空气中 Zn、Pb 含量偏高的主要原因[32]，从而导致降水中 Zn、Pb 的浓度增大。Zn 的季节性变化较大，说明其来源不稳定，影响因素复杂。Hg 的含量相对较低，秋季最高，春季最低，大气中 Hg 主要来源于燃煤、燃油及土壤释放[32-34]，经氧化后随雨水进入地表。

与国内外不同城市和地区降水中的重金属浓度对比（表 2）可以看出，克拉玛依大气降水中 Al 的含量远低于上海和约旦北部，明显低于贵阳、Montreal 和纽约；Mn 的含量均低于上海和贵阳；Fe 的含量远低于约旦北部和 Montreal，明显低于上海和贵阳，比纽约高；Ni 的含量低于上海和约旦北部，稍高于纽约；Cu 的含量比表格中的其他城市都高；Zn 的含量远低于贵阳和上海，明显低于欧洲西部，明显高于纽约和约旦北部；Cd 的含量明显高于其他城市和地区，上海、纽约、约旦北部和欧洲西部降水中 Cd 的含量都很低。Pb 含量明显低于国内外其他城市，而 Hg 含量高于其他两个城市，说明克拉玛依大气在一定程度上受到 Hg 的污染。总体来看，克拉玛依大气降水中大部分重金属含量都较低，表明克拉玛依大气降水有毒重金属污染较轻。

2.5　大气降水中总碳和总氮浓度分布特征

碳和氮的循环都是地球生态系统中重要的循环过程，降水中溶解的碳和氮对其循环也是一个非常重要的过程。对克拉玛依大气降水样品中的可溶性总碳（*DTC*）、可溶性有机碳（*DOC*）、可溶性无机碳（*DIC*）和可溶性总氮（*DTN*）进行了测试分析，其质量浓度分布特征如图 5 所示。克拉玛依大气降水样品中 *DTC* 的含量范围为 1.62 ~ 9.97 mg · L^{-1}，年均含量为 4.37 mg · L^{-1}，*DOC* 的含量范围为 1.62 ~ 7.19 mg · L^{-1}，年均含量为 3.60 mg · L^{-1}，*DIC* 的含量范围为 0 ~ 3.75 mg · L^{-1}，年均含量为 0.78 mg · L^{-1}，可以看出 *DOC*、*DIC* 浓度的变化趋势基本一致，都与降水量的变化成负相关关系。*DOC* 浓度范围与近年来报道的世界和我国其他地区降水中 *DOC* 浓度基本一致，其变化范围很大且受到有机污染物、气压、风向、降水过程等多种因素影响[35]。大气中有机物污染通常来源于化石燃料燃烧后的废气排放，如甲酸、乙酸、醋酸、草酸等[36]；另一方面来源于植被和人类排放的挥发性有机物如异戊二烯等[37]。这些有机物进入大气后，在降水发生时能够快速溶解导致 *DOC* 浓度升高。根据气体溶解定律（亨利定律），降水中的 *DIC* 来源于 CO_2 的溶解，Willey 等[35]估算得到全球降水中 *DIC* 的通量是 *DOC* 通量的 18.6%，但是克拉玛依降水中*DIC*浓度均值已超过

表 2　不同城市大气降水重金属浓度对比表　/ μg · L^{-1}

Tab. 2　Comparison of heavy metal concentrations in different cities　/ μg · L^{-1}

	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg
克拉玛依	1.27	6.00	12.13	0.49	4.71	16.80	1.43	0.07	0.09
上海[a]	69.75	11.57	38.38	1.83	4.28	58.16	0.38	11.10	–
贵阳[b]	13.60	33.70	18.80	–	4.50	420.00	–	45.80	–
长春[c]	–	–	–	–	9.25	148.60	0.93	21.71	0.04
重庆[d]	–	–	–	–	3.14	91.41	0.75	11.84	0.02
纽约[e]	6.09	–	4.57	0.45	1.15	4.86	0.02	0.39	–
约旦北部[f]	382.00	–	92.00	2.62	3.08	6.52	0.42	2.57	–
欧洲西部[g]	–	–	–	–	1.40	21.80	0.11	2.80	–
Montreal（加拿大）[h]	18.00	–	91.00	–	4.00	28.00	–	–	–

注：a AI (2011)；b HU (2005)；c YANG (2009)；d MA(2010)；e SONG (2009)；f AL-MOMANI (2003)；g DEBOUDT (2004)；h POISSANT (1994)

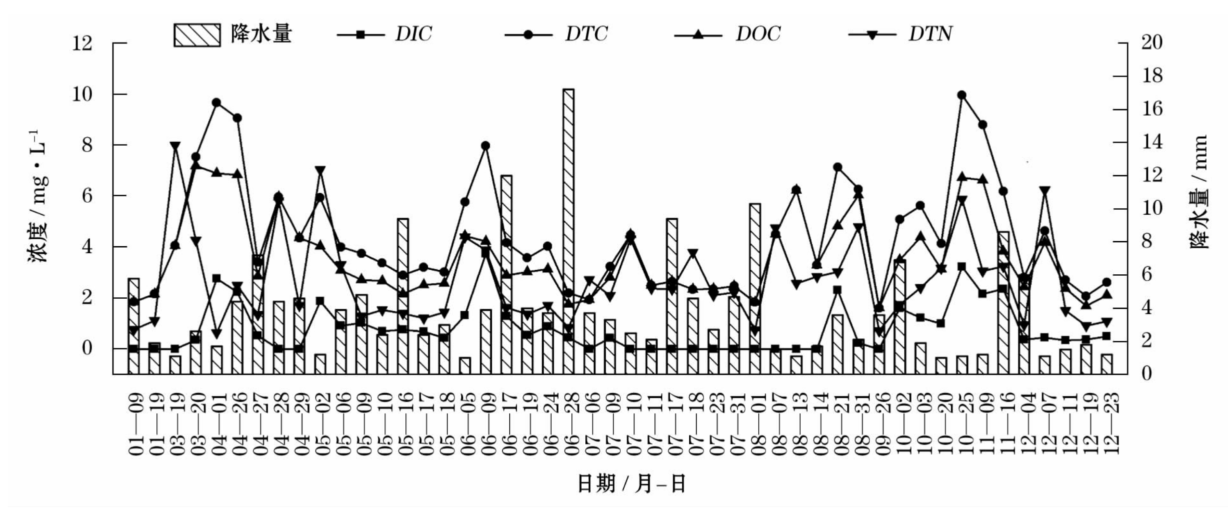


图 5　克拉玛依大气降水中可溶性碳和可溶性总氮质量浓度分布

Fig. 5　Distribution of soluble carbon and total nitrogen in Karamay

该值,且上线远超过该理论值。表明降水中的 *DIC* 除了来源于 CO_2,还有其他来源,比如悬浮在大气中的微小颗粒物($PM_{2.5}$、PM_{10}),而这些颗粒物里含有大量碳酸盐成分,当降水发生时,这些含有碳酸盐的颗粒物溶解到降水中并释放出碳酸根离子,导致降水中 *DIC* 浓度增加[38]。*DTN* 的浓度变化范围为 0.64~8.01 mg·L^{-1},年均含量为 2.69 mg·L^{-1},低于我国的南京和北京[39,40],高于广州、东京、首尔[41-43],说明克拉玛依大气中氮排放已经成为一项重要的污染源,这与本文 2.2 部分分析的降水中 NO_3^-、NH_4^+ 是主要的水溶性离子的分析结果一致。国家地表水环境质量标准(GB3838—2002)中给出了 V 类地表水中总氮含量的水质标准是≤2.0 mg·L^{-1},而克拉玛依大气降水中总氮的年均含量为2.69 mg·L^{-1},高于 V 类地表水中总氮含量的水质标准,表明克拉玛依的大气降水对城市饮用水源地的地表水污染有一定作用。

通过计算降水中溶解碳和氮的通量,可以定量了解降水过程在碳和氮循环中的重要性。克拉玛依年均 *DOC* 湿沉降通量为 0.55 kg·hm^{-2},除去 2 月无有效降水,其最大值出现在 6 月,为 1.10 kg·hm^{-2},降水量为 41.8 mm,最小值出现在 9 月,为 0.06 kg·hm^{-2},降水量为 3.6 mm;*DTN* 湿沉降通量年均值为 0.37 kg·hm^{-2},最大值出现在 7 月,为 0.89 kg·hm^{-2},最小值出现在 9 月,为 0.03 kg·hm^{-2}(图 6)。可以看出,*DOC* 和 *DTN* 的湿沉降通量与降水量呈明显的正相关关系,降水量大,其湿沉降通量也大,当 *DOC* 和 *DTN* 的含量较小时,降水量的作用更大。

2.6　水溶性离子和重金属元素判源

2.6.1　基于相关性分析的水溶性离子判源　降水中相关性较好的离子通常经过的化学反应过程相同

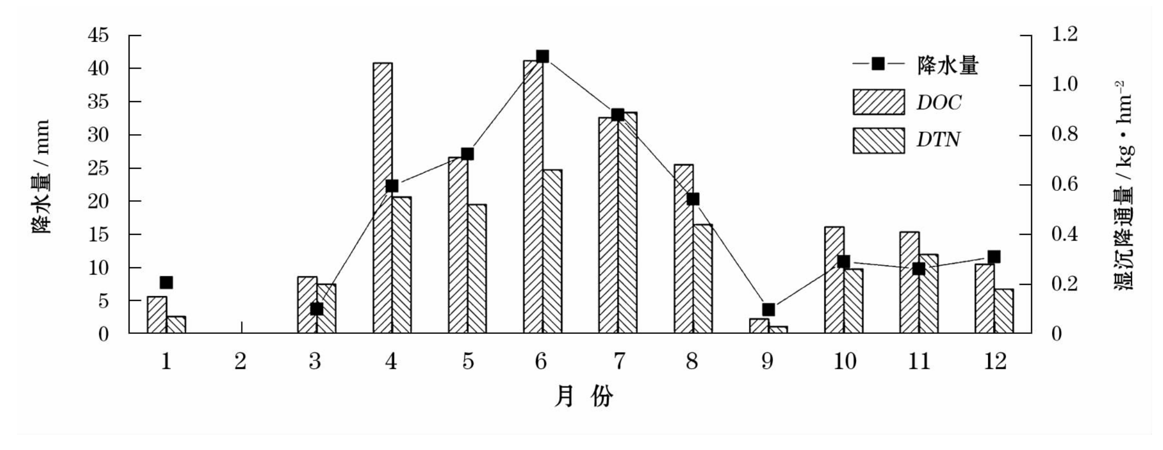


图 6　克拉玛依降水中月均可溶性有机碳(*DOC*)和可溶性总氮(*DTN*)湿沉降通量和月降水量

Fig. 6　Wet Settlement Fluxes and Monthly Precipitation of *DOC* and *DTN* in Precipitation in Karamay

表 3　克拉玛依降水中主要离子相关系数($N=51$)

Tab. 3　Correlation coefficient of main ions in precipitation in Karamay($N=51$)

离子	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
F^-	1.000								
Cl^-	0.033	1.000							
SO_4^{2-}	0.277 *	0.121	1.000						
NO_3^-	0.189	0.139	0.589 *	1.000					
Na^+	0.166	0.132	0.969 *	0.441 *	1.000				
NH_4^+	0.155	0.023	0.328 *	0.579 *	0.219	1.000			
K^+	-0.004	0.993 *	0.023	0.062	0.045	-0.024	1.000		
Mg^{2+}	0.169	0.269	0.820 *	0.615 *	0.814 *	0.363 *	0.177	1.000	
Ca^{2+}	0.174	0.252 *	0.745 *	0.668 *	0.706 *	0.388 *	0.161	0.800 *	1.000

注：* * 显著相关水平 <0.01，* 显著相关水平 <0.05

或具有共源性[44]，所以离子的相关性分析是研究降水中各离子关系的重要方式。克拉玛依大气降水中，Cl^- 与 K^+ 的相关性很强，可能以 KCl 形式存在的，其来源也相似；SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的前体物 SO_2 和 NO_x 具有相似的化学行为，并一起排放在大气中[22]，合理的解释了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相关性较强；SO_4^{2-} 和 Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 相关性很强，表明他们在降水中以 $(Na)_2SO_4$、$MgSO_4$ 和 $CaSO_4$ 的形式存在的可能性很大；NO_3^- 和 Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 相关性较强，是由于大气中 H_2SO_4 和 HNO_3 与 Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+} 等碳酸盐发生化学反应产生了 $NaNO_3$、$Mg(NO_3)_2$ 和 $Ca(NO_3)_2$；Na^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 相关性较高，表明其具有相同的风沙、扬尘等陆相来源；NH_4^+ 与 NO_3^- 的相关性比其与 SO_4^{2-} 的相关性高，表明大气中铵类化合物主要以铵的硝酸盐形式存在(表 3)。

2.6.2　*基于相关性分析的重金属元素判源*　重金属元素间的相关性分析可以用来判断重金属元素的来源并了解重金属元素迁移和转化的过程。对克拉玛依大气降水中的重金属元素进行相关性分析(表 4)看出，各重金属元素之间相关性差异较大，其中

表 4　克拉玛依大气降水中重金属元素之间的相关性分析

Tab. 4　Correlation analysis of heavy metals in atmospheric precipitation in Karamay

	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
Al	1.000						
Mn	-0.081	1.000					
Fe	0.184	0.303 *	1.000				
Ni	0.159	0.727 **	0.440 **	1.000			
Cu	-0.146	0.403 **	0.482 **	0.633 **	1.000		
Zn	0.242	0.241	0.236	0.408 **	0.519 **	1.000	
Cd	-0.192	0.236	0.063	0.083	0.206	-0.098	1.000

注：* * 显著相关水平 <0.01，* 显著相关水平 <0.05

Mn 和 Ni 的相关性系数为 0.727，Mn 和 Ni 主要来源相同，都来源于金属冶炼及燃煤。Fe 与 Cu 的相关性也很高，Ni 与 Cu、Zn 的相关性也很高，这表明他们之间来源相似。克拉玛依市大气降水中重金属元素的主要污染源为金属冶炼、燃煤及人为活动。

3　结 论

通过对采集的克拉玛依 2016 年 51 个降水样品中主要离子、重金属、可溶性碳和氮的测定分析，得到以下结论：

(1) 克拉玛依市 2016 年降水 pH 值在 5.6 ~ 6.41之间，其雨量加权平均值为 6.10；降水量夏季最多，冬季最少，pH 值夏季最高，冬季最低。pH 呈现偏正态分布，其中 pH >5.6 的样品占 94 %。

(2) Ca^{2+}、NH_4^+、SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是降水中主要的阴阳离子，其中 Ca^{2+} 是最主要的阳离子，年均值为 182.09 $\mu eq \cdot L^{-1}$，SO_4^{2-} 是最主要的阴离子，年均值为 87.28 $\mu eq \cdot L^{-1}$，表明硫酸盐是克拉玛依降水中的主要致酸物质。总离子浓度表现为秋季最高，春夏次之，冬季最低，其中 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、Ca^{2+}、Na^+ 变化明显，变化趋势都是秋季最高，冬季最低；Cl^-、K^+ 则是夏季最高，秋季最低。*FA* 结果表明 99.5 % 的降水酸度被碱性成分中和，NF 计算结果表明中和能力最强的离子为 Ca^{2+}，其次是 NH_4^+。

(3) 降水中重金属含量 Zn 的均值最大，其次是 Fe，Pb 为最小，Cd 的含量超过了地表 Ⅰ 类水中对重金属元素含量的限制标准，其他重金属均未超标。重金属元素浓度还具有明显的季节变化特征，冬季较高，春季较低，克拉玛依大气降水中大部分重金属含量都不高，Cu 和 Cd 的含量相对较高，表明克拉玛依大气降水有毒重金属污染较轻。

（4）降水中的 *DTC*、*DOC* 和 *DIC* 浓度都有很大的变化区间,与降水量呈负相关关系。*DOC* 和 *DTN* 的湿沉降通量与降水量呈明显的正相关关系。化石燃料燃烧和工业废气产生的易挥发性有机物是 *DOC* 的主要来源,降水中 *DIC* 浓度普遍高于大气 CO_2 的理论饱和溶解度,表明大气细颗粒物中的碳酸钙很可能是导致 *DIC* 浓度高于理论值的重要原因,人类排放是造成 *DTN* 浓度偏高的重要因素。

（5）基于相关性分析表明,SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自燃煤和化石燃料燃烧的二次污染,降水中 Na^+、Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 相关性较高,主要来自风沙、扬尘等陆相来源,大气中铵类化合物主要以铵的硝酸盐形式存在。各重金属元素之间相关性差异较大,其中 Mn 和 Ni 的相关性很高,Fe 与 Cu 的相关性也很高,Ni 与 Cu、Zn 的相关性也很高,这表明他们之间来源相似。重金属主要污染源为金属冶炼、燃煤及人为活动。

参考文献(References)

[1] PANETTIERE P,CORTECCI G,DINELLI E,et al. Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna,Italy[J]. Applied Geochemistry,2000,15(10):1455－1467.

[2] 邹海明. 大气降水化学特征研究综述[J]. 农业与技术,2007,27(4):114－115. [ZOU Haiming. Review of chemical characteristics of atmospheric precipitation[J]. Agriculture and Technology,2007,27(4):114－115.]

[3] 杨复沫,贺克斌,雷宇,等. 2001—2003 年间北京大气降水的化学特征[J]. 中国环境科学,2004,24(5):538－541. [YANG Fumo,HE Kebing,LEI Yu,et al. Chemical characteristics of precipitation in Beijing in 2001—2003[J]. China Environmental Science,2004,24(5):538－541.]

[4] ZHONG X Y,JIANG H,JIN J X,et al. Analysis of acid rain patterns in Northeastern China using a decision tree method[J]. Atmospheric Environment,2012,46:590－596.

[5] 张芝萍,李宗省,尚雯,等. 祁连山浅山区降水化学的环境意义[J]. 干旱区地理,2017,40(3):573－580. [ZHANG Zhiping,LI Zongxing,SHANG Wen,et al. Environment significance of chemical composition of precipitation in low coteau of Qilian Mountains,China[J]. Arid Land Geography,2017,40(3):573－580.]

[6] 傅丽昕. 1957—2010 年新疆克拉玛依市降水量的持续性和趋势性统计特征分析[J]. 水资源与水工程学报,2014,25(4):233－236. [FU Lixin. Analysis of statistic feature for duration and tendency of annual precipitation in Karamay City during 1957—2010[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering,2014,25(4):233－236.]

[7] 谢培,顾艳玲,张玉虎,等. 1961—2015 年新疆降水及干旱特征分析[J]. 干旱区地理,2017,40(2):332－339. [XIE Pei,GU Yanling,ZHANG Yuhu,et al. Precipitation and drought characteristics in Xinjiang during 1961—2015[J]. Arid Land Geography,2017,40(2):332－339.]

[8] 李立人,单卫燕. 低碳经济背景夏克拉玛依市的发展现状分析[J]. 干旱环境监测,2014,28(1):25－30. [LI Liren,SHAN Weiyan. Analysis and thinking of Karamay situation under the Background of low carbon economy[J]. Arid Environmental Monitoring,2014,28(1):25－30.]

[9] 段祖亮,刘雅轩,王建锋,等. 城市生态位测度研究——以天山北坡城市群为例[J]. 干旱区地理,2013,36(6):1153－1161. [DUAN Zuliang,LIU Yaxuan,WANG Jianfeng,et al. Urban niche metrics:A case of the urban agglomeration in northern slope of Tianshan Mountains[J]. Arid Land Geography,2013,36(6):1153－1161.]

[10] 张宏军,高志刚. 基于可持续发展能力评价的资源性城市产业转型研究——以新疆克拉玛依为例[J]. 干旱区地理,2005,28(3):409－413. [ZHANG Hongjun,GAO Zhigang. Problems of Industry transformation based on sustainable development ability of resource-based City:A case study on Karamay City,Xinjiang[J]. Arid Land Geography,2005,28(3):409－413.]

[11] KHWAJA H A,HUSAIN L. Chemical characterization of acid precipitation in Albany,New York[J]. Atmospheric Environment,1990,24A:1869－1882.

[12] AVILA A. Time trends in the precipitation chemistry at a mountain site in Northeastern Spain for the period 1983—1994[J]. Atmospheric Environment,1996,30:1363－1373.

[13] KELLY V R,LOVETT G M,WEATHERS K C,et al. Trends in atmospheric concentration and deposition compared to regional and local pollutant emissions at a rural site in Southeastern New York,USA[J]. Atmospheric Environment,2002,36:1569－1575.

[14] ZHAO Y L,GAO Y. Mass size distributions of watersoluble inorganic and organic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US East Coast[J]. Atmospheric Environment,2008,42:4063－4078.

[15] GHOLAM A K,KIMPEI I,JUN S. Isotopic characteristics,chemical composition and salinization of atmospheric precipitation in Shahrood,Northeastern Iran[J]. Environmental Earth Sciences,2015,73:316－374.

[16] 王文兴,丁国安. 中国降水酸度和离子浓度时空分布[J]. 环境科学研究,1997,10(2):1－6. [WANG Wenxing,DING Guoan. Spatial and temporal distribution of acidity and ion concentration in China[J]. Research of Environmental Sciences,1997,10(2):1－6.]

[17] 郑有飞,唐信英,徐建强,等. 南京市江北工业区降水酸性及化学成分分析[J]. 环境科学研究,2007,20(4):45－51. [ZHENG Youfei,TANG Xinying,XU Jianqiang,et al. Analysis of precipitation acidity and chemical composition in Jiangbei industrial area of Nanjing[J]. Research of Environmental Sciences,2007,20(4):45－51.]

[18] 牛彧文,何凌燕,胡敏. 深圳大气降水的化学组成特征[J]. 环境科学,2008,29(4):1014－1019. [NIU Yuwen,HE Lingyan,HU Min. Chemical composition of atmospheric precipitation in Shenzhen[J]. Environmental Science,2008,29(4):1014－1019.]

[19] 任丽红,陈建华,白志鹏,等. 海南五指山和福建武夷山降水离

子组成及来源[J].环境科学研究,2012,25(4):404－410.[REN Lihong,CHENG Jianhua,BAI Zhipeng,et al. Ionic composition and source analysis of precipitation at Wuzhi Mountain in Hainan Province and Wuyi Mountain in Fujian Province[J]. Research of Environmental Sciences,2012,25(4):404－410.]

[20] XU H,BI X H,FENG Y C,et al. Chemical composition of precipitation and its sources in Hangzhou,China[J]. Environ Monit Assess,2011,183:581－592.

[21] 肖致美,李鹏,陈魁,等.天津市大气降水化学组成特征及来源分析[J].环境科学研究,2015,28(7):1025－1030.[XIAO Zhimei,LI Peng,CHEN Kui,et al. Chemical composition and source analysis of atmospheric precipitation in Tianjin[J]. Research of Environmental Sciences,2015,28(7):1025－1030.]

[22] 白莉,王中良.西安地区大气降水化学组成特征与物源分析[J].地球与环境,2008,36(4):289－297.[BAI Li,WANG Zhongliang. Chemical composition and provenance analysis of atmospheric precipitation in Xi'an area[J]. Earth and environment,2008,36(4):289－297.]

[23] 钟玉婷,刘新春,何清,等.伊宁市降水化学成分及来源分析[J].沙漠与绿洲气象,2016,10(3):77－82.[ZHONG Yuting,LIU Xinchun,HE Qing,et al. Chemical characteristics and source assessment of atmospheric precipitation at Yining[J]. Desert and Oasis Meteorology,2016,10(3):77－82.]

[24] 钟玉婷,刘新春,范子昂,等.乌鲁木齐降水化学成分及来源分析[J].沙漠与绿洲气象,2016,10(6):87－94.[ZHONG Yuting,LIU Xinchun,FAN Ziang,et al. Chemical characteristics and source assessment of atmospheric precipitation at Urumqi[J]. Desert and Oasis Meteorology,2016,10(6):87－94.]

[25] 吕湘芳.乌鲁木齐市降水化学特征时空变化研究[J].干旱环境监测,2013,27(2):55－59.[LYU Xiangfang. Temporal and spatial variation of chemical characteristics of precipitation in Urumqi[J]. Arid Environmental Monitoring,2013,27(2):55－59.]

[26] BARRIE L A,HALES J M. The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980[J]. Tellus Series B-chemical and Physical Meteorology,1984,36B(5):333－355.

[27] BALASUBRAMANIAN R,VICTOR T,CHUN N. Chemical and statistical analysis of precipitation in Singapore[J]. Water,Air,& Soil Pollution,2001,130(1－4):451－456.

[28] POSSANZINIi M,BUTTINI P,DI P V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition[J]. Science of the Total Environment,1988,74(1):111－120.

[29] 艾东升.上海市大气降水组成特征及物源解析[D].上海:华东师范大学,2011.[AI Dongsheng. Chemical characteristics of wet precipitation in Shanghai and its source analysis[D]. Shanghai:East China Normal University,2011.]

[30] 王文兴,刘红杰,张婉华,等.我国东部沿海地区酸雨来源研究[J].中国环境科学,1997,17(5):387－392.[WANG Wenxing,LIU Hongjie,ZHANG Wanhua,et al. Sources assessment of acid rain in eastern coastal areas of China[J]. China Environmental Science,1997,17(5):387－392.]

[31] WANG W X,WANG T. On acid rain formation in China[J]. Atmospheric Environment,1996,30(23): 4091－4093.

[32] 杨丽萍,陈发虎.兰州市大气降尘污染物来源研究[J].环境科学学报,2002,22(4):499－502.[YANG Liping,CHEN Fahu. Sources of pollutants from atmospheric dustfall in Lanzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2002,22(4):499－502.]

[33] 张刚,王宁,艾建超,等.持续性降水气象条件下土壤/大气间汞通量特征[J].中国环境科学,2013,33(3):409－415.[ZHANG Gang,WANG Ning,AI Jianchao,et al. Characteristics of soil/atmospheric mercury flux under persistent precipitation weather conditions[J]. China Environmental Science,2013,33(3):409－415.]

[34] 刘俊华,王文华,彭安.降水中汞及其他元素来源的识别分析[J].环境科学,2000,21(2):77－80.[LIU Junhua,WANG Wenhua,PENG An. Sources identification of mercury and other elements in precipitation[J]. Environmental Science,2000,21(2):77－80.]

[35] WILLEY J D,KIEBER R J,EYMAN M S,et al. Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux[J]. Global Biogeochemical Cycles,2000,14(1):139－148.

[36] AVERY G B,BROWN J L D,WILLEY J D,et al. Assessment of rainwater volatile organic carbon in Southeastern North Carolina,USA[J]. Atmospheric Environment,2009,43(16):2678－2681.

[37] 邹宇,邓雪娇,李菲,等.广州大气中异戊二烯浓度变化特征,化学活性和来源分析[J].环境科学学报,2015,35(3):647－655.[ZOU Yu,DENG Xuejiao,LI Fei,et al. Variation charactersitics,chemical reactivity and sources of isoprene in the atmosphere of Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2015,35(3):647－655.]

[38] 徐彩丽,罗春乐,薛跃君,等.山东省降雨和降雪中溶解有机碳、溶解无机碳和总氮的浓度变化及来源分析[J].环境科学学报,2016,36(2):658－666.[XU Caili,LUO Chunle,XUE Yuejun,et al. Concentration and source assessment of dissolved organic and inorganic carbon and dissolved nitrogen in snow and rainfalls in Shandong Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2016,36(2):658－666.]

[39] TU J,WANG H,ZHANG Z,et al. Trends in chemical composition of precipitation in Nanjing,China,during 1992—2003[J]. Atmospheric Research,2005,73(3):283－298.

[40] YANG F M,HE K B,LEI Y,et al. Chemical characters of atmospheric precipitation in Beijing in years of 2001—2003[J]. China Environmental Science,2004,24(5):538－541.

[41] CAO Y Z,WANG S,ZHANG G,et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou,South China[J]. Atmospheric Reserarch,2009,94(3):462－469.

[42] OKUDA T,IWASE T,UEDA H,et al. Long-term trend of chemical consituents in precipitation in Tokyo metroolitan area,Japan,from 1990 to 2002[J]. Science of the Total Environment,2005,339(1):127－141.

[43] LEE B K,HONG S H,LEE D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula[J]. Atmospheric Environment,2000,34(4):563－575.

[44] BASAK B,ALAGHA O. The chemical composition of rainwater over Büyükçekmece Lake,Istanbul[J]. Atmospheric Research,2004,71(4):275－288.

Chemical characteristics and source assessment of atmospheric precipitation in Karamay City

ZHONG Yu-ting[1,2], FAN Zi-ang[3], LIU Xin-chun[1,2], HE Fang[4]

(1 *Institute of Desert Meteorology, CMA, Urumqi* 830002, *Xinjiang, China*; 2 *Key Laboratory of Tree-Ring Physical and Chemical Research of CMA/Key Laboratory of Tree Ring Ecology of Xinjiang, Urumqi* 830002, *Xinjiang, China*;
3 *Xinjiang Jin Feng Hua Yun Meteorological Technology Co., Ltd., Urumqi* 830002, *Xinjiang, China*;
4 *The Operational department of Xinjiang Meteorological Bureau in, Urumqi* 830002, *Xinjiang, China*)

Abstract: Karamay is one of the most important cities in the economic belt on the northern slope of Tianshan Mountains, Xinjiang, China, and is also an important petrochemical base in China. Located in the special leeward slope topography, it displays the climate characteristics of drought, less rain and frequent gale in spring and autumn. In order to fully understand the chemical composition and sources of atmospheric precipitation in Karamay, the precipitation samples collected at the acid rain observatory in Karamay in 2016 were used to analyze the concentration characteristics of major ions (F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), heavy metals (Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg), total carbon and total nitrogen, and the sources of water soluble ions and heavy metals were analyzed by correlation analysis. The results show that the pH value of precipitation is between 5.1 and 6.88, and the weighted average is 6.25. There are 94% of samples with pH value being larger than 5.6. The order of weighted concentration of each ion in precipitation is $Ca^{2+} > NH_4^+ > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > Mg^{2+} > Na^+ > K^+ > F^-$, which shows the characteristics of inland precipitation. Ca^{2+} is the main cation with an annual average of 182.09 $\mu eq \cdot L^{-1}$ and SO_4^{2-} is the main anion with an annual average of 87.28 $\mu eq \cdot L^{-1}$, indicating that sulfate is the main acid-causing substance in Karamay precipitation. The total ion concentration in precipitation is the highest in autumn, followed by spring and summer, and the lowest in winter, and the concentration changes of SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, Ca^{2+}, Na^+ are obvious. The average *FA* value was 0.005, indicating that 99.5% of precipitation acidity was neutralized by alkaline components, and the neutralization ability of Ca^{2+} was the strongest, followed by NH_4^+. The average concentration of heavy metal element Zn in precipitation is the largest, followed by Fe, and the smallest is Pb. Compared with domestic and foreign cities, the average concentrations of heavy metals in precipitation in Karamay are not high, and the pollution of toxic heavy metals in precipitation is lighter. The concentrations of *DTC*, *DOC* and *DIC* varied widely, ranging from 1.62 – 9.97 $mg \cdot L^{-1}$, 1.62 – 7.19 $mg \cdot L^{-1}$ and 0 – 3.75 $mg \cdot L^{-1}$, with average concentrations of 4.37 $mg \cdot L^{-1}$, 3.60 $mg \cdot L^{-1}$ and 0.78 $mg \cdot L^{-1}$, respectively. The concentration range of *DTN* varied from 0.64 – 8.01 $mg \cdot L^{-1}$ with average concentration of 2.69 $mg \cdot L^{-1}$, which were negatively correlated with precipitation, while the wet deposition flux of *DOC* and *DTN* were positively correlated with precipitation. Volatile organic compounds (*VOCs*) produced by fossil fuel combustion and industrial exhaust are the main sources of *DOC*. The concentration of *DIC* in precipitation is generally higher than the theoretical saturated solubility of atmospheric CO_2, indicating that calcium carbonate in fine particulate matter is likely to be an important reason for the higher concentration of *DIC* than the theoretical value, and human emissions are an important factor for the higher concentration of *DTN*. Based on correlation analysis, SO_4^{2-} and NO_3^- mainly come from coal combustion and fossil fuel combustion, Na^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} mainly come from wind sand and dust, and ammonium compounds mainly exist in the form of ammonium nitrate in the atmosphere. The correlation among heavy metal elements is quite different. The main sources of heavy metal pollution are metal smelting, coal burning and human activities. The chemical composition of precipitation in Karamay is mainly affected by human activities, chemical production, coal combustion and dust activities.

Key words: Karamay City; precipitation; chemical composition; source analysis